

[Date of registration] 11.05.2001

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-204144

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月4日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 G 18/10

C 0 8 G 18/10

18/38

18/38

Z

18/70

18/70

18/83

18/83

C 0 8 L 75/04

C 0 8 L 75/04

審査請求 有 請求項の数51 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-258250

(71) 出願人 595136368

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月24日

オーエスアイ スペシャルティーズ イン
コーポレーテッド

(31) 優先権主張番号 7 0 0 3 4 7

アメリカ合衆国 コネチカット州 06831

(32) 優先日 1996年9月23日

グリーンウィッチ ワン アメリカン
レーン (番地なし)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(72) 発明者 ブルース エイ ワルドマン

アメリカ合衆国ニューヨーク州 10566

ピークスキル ランチョ ドライブ イー
スト 2

(74) 代理人 弁理士 斉藤 武彦 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良された性能をもつ硬化性シラン-末端封鎖組成物

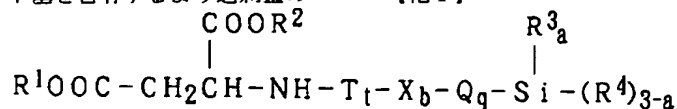
(57) 【要約】

【課題】 物性にすぐれた湿気硬化性1液型シーラント
組成物類を提供する。

【解決手段】 ジブチル又はジエチルマレエート/1級
アミノアルキルシラン付加体で末端封鎖したポリウレタ
ンを用いる。

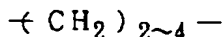
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリオール成分を生成プレポリマーが未反応のイソシアネート基を含有するよう過剰量の



ここで R^1 及び R^2 は独立に2~4の炭素原子をもつアルキル基であり、 R^3 は1~6の炭素原子をもつアルキル基であり、 R^4 は1~6の炭素原子をもつアルコキシ基又は式 (R^*) (R^y) $(=\text{N}=\text{O}-$ 、但し R^* 及び R^y の各々はメチル又はエチルである、をもつケトオキシマト基であり、 T は1~6の炭素原子をもつ直鎖、枝分れ又は環状アルキレン基であり、又は1~10の炭素原子をもつ直鎖、枝分れ又は環状アルキレン基であり、 X はアリール、アルキル置換アリール、 O 及び S から選ばれ、 a は0、1又は2であり、 b は0又は1であり、 t は0又は1であり、 q は0又は1である、但し b が0であるときは t と q が共に0であることはなく、また b が1で X が O 又は S であるときは t は1で q も1であり、また $-\text{T}_t-\text{X}_b-\text{Q}_q-$ が

【化2】



であるときは Si はアルキル及び／又はケトオキシマトの1つ又は両者でのみ置換している、で示されるシランと反応させて得られる樹脂生成物。

【請求項2】 R^1 と R^2 が共にエチルである請求項1の樹脂生成物。

【請求項3】 R^1 と R^2 が共にプロピルである請求項1の樹脂生成物。

【請求項4】 R^1 と R^2 が共にブチルである請求項1の樹脂生成物。

【請求項5】 a が1である請求項1の樹脂生成物。

【請求項6】 R^3 がメチルである請求項1の樹脂生成物。

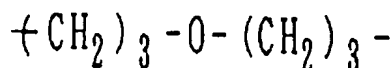
【請求項7】 R^4 がメトキシである請求項1の樹脂生成物。

【請求項8】 T が2又は3の炭素原子をもつ線状アルキレン基である請求項1の樹脂生成物。

【請求項9】 b が1で X が O である請求項1の樹脂生成物。

【請求項10】 $-\text{T}_t-\text{X}_b-\text{Q}_q-$ が

【化3】



である請求項1の樹脂生成物。

【請求項11】 $-\text{T}_t-\text{X}_b-\text{Q}_q-$ が $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ である請求項1の樹脂生成物。

ポリイソシアネート化合物と反応させて得たプレポリマーを(B)式(1)

【化1】



(1)

【請求項12】 $-\text{T}_t-\text{X}_b-\text{Q}_q-$ が $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ である請求項1の樹脂生成物。

【請求項13】 $-\text{T}_t-\text{X}_b-\text{Q}_q-$ が n -ブチルである請求項1の樹脂生成物。

【請求項14】 該イソシアネート成分が2, 4-トルエンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、2, 4-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネートから選ばれた1以上の化合物である請求項1の樹脂生成物。

【請求項15】 該イソシアネート成分が2, 4-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートから選ばれた1以上の化合物である請求項1の樹脂生成物。

【請求項16】 該ポリオール成分が250~16000の分子量をもつポリオールからなる請求項1の樹脂生成物。

【請求項17】 該ポリオール成分が500~6000の当量重量をもつポリプロピレングリコールからなる請求項1の樹脂生成物。

【請求項18】 請求項1の組成物、硬化触媒及びフィラー、可塑剤、チキントローブ剤、抗酸化剤、紫外線安定剤及び接着促進剤から選ばれた1以上の補助剤からなる硬化して伸び、引張強度及び引裂抵抗性を示す硬化性組成物。

【請求項19】 R^1 と R^2 が共にエチルである請求項18の組成物。

【請求項20】 R^1 と R^2 が共にプロピルである請求項18の組成物。

【請求項21】 R^1 と R^2 が共にブチルである請求項18の組成物。

【請求項22】 a が1である請求項18の組成物。

【請求項23】 R^3 がメチルである請求項18の組成物。

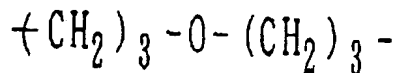
【請求項24】 R^4 がメトキシである請求項18の組成物。

【請求項25】 T が2又は3の炭素原子をもつ線状アルキレン基である請求項18の組成物。

【請求項26】 b が1で X が O である請求項18の組成物。

【請求項27】 $-T_t-X_b-Q_q-$ が

【化4】



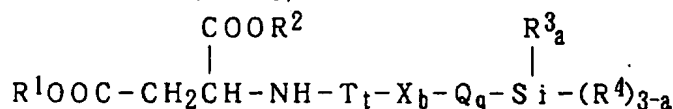
である請求項18の組成物。

【請求項28】 $-T_t-X_b-Q_q-$ が $-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-CH_2-$ である請求項18の組成物。

【請求項29】 $-T_t-X_b-Q_q-$ が $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-$ である請求項18の組成物。

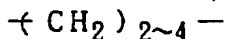
【請求項30】 $-T_t-X_b-Q_q-$ が n -ブチルである請求項18の組成物。

【請求項31】 該イソシアネート成分が2, 4-トルエンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、2, 4-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,



ここで R^1 及び R^2 は独立に2~4の炭素原子をもつアルキル基であり、 R^3 は1~6の炭素原子をもつアルキル基であり、 R^4 は1~6の炭素原子をもつアルコキシ基又は式 (R^*) (R^y) $(=N=O-$ 、但し R^* 及び R^y の各々はメチル又はエチルである、をもつケトオキシマト基であり、 T は1~6の炭素原子をもつ直鎖、枝分れ又は環状アルキレン基であり、又は1~10の炭素原子をもつ直鎖、枝分れ又は環状アルキレン基であり、 X はアリール、アルキル置換アリール、 O 及び S から選ばれ、 a は0、1又は2であり、 b は0又は1であり、 t は0又は1であり、 q は0又は1である、但し b が0であるときは t と q が共に0であることはなく、また b が1で X が O 又は S であるときは t は1で q も1であり、また $-T_t-X_b-Q_q-$ が

【化6】



であるときは Si はアルキル及び/又はケトオキシマトの1つ又は両者でのみ置換している、で示されるシランと反応させることを特徴とする硬化して伸び、引張強度及び引裂抵抗性を示す組成物の製造法。

【請求項36】 R^1 と R^2 が共にエチルである請求項35の方法。

【請求項37】 R^1 と R^2 が共にプロピルである請求項35の方法。

【請求項38】 R^1 と R^2 が共にブチルである請求項35の方法。

【請求項39】 a が1である請求項35の方法。

4'-ジイソシアネートから選ばれた1以上の化合物である請求項18の組成物。

【請求項32】 該イソシアネート成分が2, 4-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートから選ばれた1以上の化合物である請求項31の組成物。

【請求項33】 該ポリオール成分が250~16000の分子量をもつポリオールからなる請求項18の組成物。

【請求項34】 該ポリオール成分が500~6000の当量重量、をもつポリプロピレングリコールからなる請求項33の組成物。

【請求項35】 (A) ポリオール成分を生成プレポリマーが未反応のイソシアネート基を含有するよう過剰量のポリイソシアネート化合物と反応させて得たプレポリマーを(B)式(1)

【化5】

(1)

【請求項40】 R^3 がメチルである請求項35の方法。

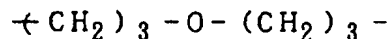
【請求項41】 R^4 がメトキシである請求項35の方法。

【請求項42】 T が2又は3の炭素原子をもつ線状アルキレン基である請求項35の方法。

【請求項43】 b が1で X が O である請求項35の方法。

【請求項44】 $-T_t-X_b-Q_q-$ が

【化7】



である請求項35の方法。

【請求項45】 $-T_t-X_b-Q_q-$ が $-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-CH_2-$ である請求項35の方法。

【請求項46】 $-T_t-X_b-Q_q-$ が $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-$ である請求項35の方法。

【請求項47】 $-T_t-X_b-Q_q-$ が n -ブチルである請求項35の方法。

【請求項48】 該イソシアネート成分が2, 4-トルエンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、2, 4-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネートから選ばれた1以上の化合物である請求項35の方法。

【請求項49】 該イソシアネート成分が2, 4-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートから選ばれた1以上の化合物である請求項48の方法。

【請求項50】 該ポリオール成分が250~1600の分子量をもつポリオールからなる請求項35の方法。

【請求項51】 該ポリオール成分が500~6000の当量重量をもつ請求項35の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は1液型シーラント等として有用な改良された性能をもつ硬化性シラン-末端封鎖組成物に関する。

【0002】

【従来の技術とその課題】 従来からウレタンプレポリマーのイソシアネート基の一部又は全部を種々の有機官能性シランで末端封鎖してその基本的性質を改良することが行なわれている。たとえば米国特許3, 632, 557には通常のポリウレタンプレポリマーを1級及び2級脂肪族アミノシランで完全に末端封鎖することが開示されている。米国特許3, 979, 344には少量の3-(N-2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン末端封鎖剤からなる室温硬化性シリコン末端有機シーラント組成物がシーラントの硬化速度を改良することが開示されている。米国特許4, 222, 925には、米国特許3, 979, 344におけると同じ組成物に強化性カーボンブラックフィラーを加えた組成物が開示されている。

【0003】 米国特許4, 645, 816には1以上のジアルコキシ基と有機官能基をもつシランモノマーを少なくとも1の活性水素原子から得たシラン末端封鎖ポリウレタンポリマーから改良された伸びと可撓性をもつシーラントが得られることが開示されている。しかし1級アミノ官能性シランで末端封鎖したポリウレタンプレポリマーは活性水素をもちこれがさらにイソシアネート末端基と反応するおそれがある。この反応性はポリマー及

びシーラント組成物の両方の安定性を損なう。

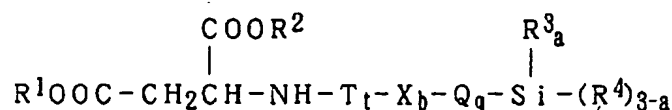
【0004】 2級アミノ官能性シラン末端封鎖剤の使用についてもいくつかの方法が知られている。たとえば米国特許4, 374, 237には末端イソシアネート基の少なくとも1部を2個のトリアルコキシシラン基をもつシランモノマーを含有する2級アミンと反応させた硬化性イソシアネート末端ポリウレタンプレポリマーが開示されている。米国特許4, 473, 933には種々の1級及び2級二官能性アミノシラン末端封鎖剤で封鎖した架橋性ポリウレタン組成物が開示されている。シラン末端封鎖ウレタンプレポリマー及びシーラントに関連する他の公知例としては米国特許3, 627, 722; 4, 067, 844; 4, 625, 012; 4, 345, 053; 4, 645, 816及び5, 354, 880がある。

【0005】 より最近になって米国特許5, 364, 955でN-アルコキシシリルアルキルアスパラギン酸エステルの使用が提案された。そこにはそのジメチル及びジエチルエステルをジイソシアネートプレポリマーと反応させ、さらに生成物をガラス表面上にてポリマーフィルムを形成するまで反応させることが開示されている。しかしそこにはそのポリマーフィルムが不透明で弾性をもつこと以外その品質や性質は記載されていない。本発明者等の検討により、この米国特許の方法で得たシーラントはほどほどの性能をもつにすぎないことが判った。従って本発明の目的は、ある種のN-アルコキシシリルアルキルアスパラギン酸エステルで末端封鎖したウレタンプレポリマーに基づいて、他のN-アルコキシシリルアルキルアスパラギン酸エステル末端封鎖ポリマーに対し、硬化したとき、顕著に優れた伸び、引張強度及び引裂抵抗性をもつ生成物を与え、シーラント、コーティング剤等として有用な組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の第1は、一般式(1)

【化8】



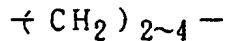
(1)

【0007】 ここでR¹及びR²は独立に2~4の炭素原子をもつアルキル基、最も好ましくはブチル基であり、R³は1~6、最も好ましくは1、の炭素原子をもつアルキル基であり、R⁴は1~6の炭素原子をもつアルコキシ基(最も好ましくはメトキシ基)、但しR¹及びR²の各々はメチル又はエチルである、をもつケトオキシマト基であり、Tは1~6の炭素原子をもつ直鎖、枝分れ又は環状アルキレン基、最も好ましくは2又は3

の炭素原子をもつ直鎖体であり、Aは1~10の炭素原子をもつ直鎖、枝分れ又は環状アルキレン基であり、Xはアリール、アルキル置換アリール、O及びSから選ばれ、aは0, 1又は2であり、bは0又は1であり、tは0又は1であり、qは0又は1である、但しbが0であるときはtとqが共に0であることはなく、またbが1でXがO又はSであるときはtは1でqも1であり、また-T_t-X_b-Q_q-が

【0008】

【化9】



【0009】であるときはSiはアルキル及び／又はケトオキシマトの1つ又は両者でのみ置換している、で示される有機官能性シランにある。

【0010】本発明の第2は、(A) ポリオール成分を生成プレポリマーが未反応のイソシアネート基を含有するよう過剰量のポリイソシアネート化合物と反応させて得たプレポリマーを(B) 上記式(1)のシランと反応させて得た樹脂生成物にある。本発明の第3は、上記の樹脂生成物と、硬化触媒及びフィラー、可塑剤、チキントロープ剤、拡散剤、紫外線安定剤、脱水剤及び接着促進剤から選ばれた1以上の補助剤からなる硬化して伸び、引張強度及び引裂抵抗性を示すシーラント等として有用な硬化性組成物にある。本発明の第4は、上記プレポリマー(A)と上記式(1)のシランとを反応させることからなる、硬化したとき改良された伸び、引張強度及び引裂抵抗性を示す組成物の製造法にある。

【0011】式(1)の化合物は対応する不飽和マレエーテジエステル $\text{R}^1\text{O(O)C-CH=CH-C(O)OR}^2$ と式 $\text{H}_2\text{N-T-X-Q-Si(R}^3\text{)}_3$ 、の1級アミンとを公知の条件下に反応させることによって製造できる。式(1)において、 R^1 はアルコキシが好ましいが、さらに式 $(\text{R}^x)(\text{R}^y)\text{C=N-O-}$ (但し R^x 及び R^y の各々はメチル又はエチル)のケトオキシマト基も好ましい。XはO(これが好ましい)又はS又はアリール又はアルキル置換アリールである。アリールとしてはフェニル(これが好ましい)、ナフチル及びインダニル等の2環系のものが例示される。アリールX上の好ましいアルキル基としては1~6の炭素原子をもつ1又は2のアルキル基、好ましくはメチル及びジメチルが例示される。

【0012】基 (-T-X-Q-) が $(\text{-CH}_2\text{)}_2\text{-}$ 、 $(\text{-CH}_2\text{)}_3\text{-}$ 又は $(\text{-CH}_2\text{)}_4\text{-}$ であるとき、式(1)の化合物のSi原子がアルキル及び／又はケトオキシマトの一方又は両方で置換される。つまりこの場合Si原子は少なくとも1のアルキル置換基、又は少なくとも1のケトオキシマト置換基、又は少なくとも1のアルキル置換基と少なくとも1のケトオキシマト置換基の両方をもつ。X基がないときはNH基とSi原子の間に少なくとも1の炭素原子が存在することを要する。Xがヘテロ原子O又はSとして存在するときは、このヘテロ原子とNHの間に少なくとも1の炭素原子がまたこのヘテロ原子とSiの間に少なくとも1の炭素原子が存在することを要する。

【0013】(ポリマーの製造) 本発明に有用なイソシアネート末端ポリウレタンは過剰量のポリイソシアネートを1以上のポリオールと通常触媒の存在下に反応させて得ることができる。ここで「ポリイソシアネート」と

は2以上のイソシアネート基をもつ有機化合物を意味する。反応温度は通常60~90℃で、反応時間は通常均4~8時間である。製造例を次にのべる。

【0014】好ましいポリイソシアネートは通常の反応手順に従ってポリオールと反応させてプレポリマーをもたらしさらに鎖伸長してポリウレタンポリマーを形成できるものである。これらの例としては、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、2,4-及び4,4'-異性体の混合物を含有する種々の液状ジフェニルメタンジイソシアネート、Desmodur N(商標名)等、さらにはこれらの混合物がある。本発明で好ましく用いられるイソシアネート官能性モノマーとして2,4-及び4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)があるが、その例はバイエル社からMondur ML(商標名)で市販されている。

【0015】本発明のイソシアネート末端ポリウレタンプレポリマーの製造では1以上のジオール及びトリオールを有機ポリイソシアネートと反応させる。2以上のヒドロキシ基をもつこれらのポリオールは、通常250~16000、より好ましくは均1000~12000の分子量をもち、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールのいずれかである。好ましいポリオールの例としてはポリオキシアルキレン(特にポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン及びポリオキシブチレン)ジオール、ポリオキシアルキレントリオール、ポリテトラメチレングリコール、ポリカプロラク톤ジオール及びトリオールその他がある。特に好ましいポリオールは約500~6000、より好ましくは約1000~4000の当量重量(equivalent weight)をもつポリプロピレングリコールである。

【0016】上記のポリウレタンプレポリマーの製造時に用いる好ましい触媒としてはジアルキルスズジカルボキシレート(たとえばジブチルスズジラウレート及びジブチルスズアセテート)、3級アミン、カルボン酸の第1スズ塩(たとえばスタナスオクトエート及びスタナスアセテート)等がある。特に好ましい触媒はジブチルスズジラウレートである。本発明のイソシアネート末端ポリウレタンプレポリマーの製造では、ヒドロキシ(OH)当量(基)に対し-NCO当量(基)を少なくともわずかに過剰に用いてポリマー鎖の末端をイソシアネート基にする。NCO/OHの好ましいモル比は、ポリオールによって異なるが、約1.2~4.0である。

【0017】本発明の硬化性N-アルコキシシリルアルキルアスパラギン酸エステル末端封鎖ウレタンプレポリマーは式(1)のN-(オルガノシリル)-アスパラギン酸ジエステル末端封鎖剤と上記のイソシアネート末端ポリウレタンプレポリマーを反応させることによって

製造される。プレポリマーのすべての末端イソシアネート基を完全に反応させるためにわずかに過剰(約3~5%)の上記有機官能性シラン末端封鎖剤を用いることが好ましい。この反応は好ましくは湿分非存在下に60~90℃で行なわれる。イソシアネートの%が0になったら反応が完了する。

【0018】(組成物)上記のシラン末端ポリウレタンポリマーを用いたシーラント等として有用な組成物は上記ポリマーを、硬化触媒及びフィラー、可塑剤、チキソトロップ剤、拡散化剤、UV安定剤、脱水剤及び接着促進剤等の通常の1以上の機能性補助添加剤と共に十分に混合することによって製造することができる。2重平板型ミキサー等によって効果的な混合を行ないうる。典型的例として、シラン末端ポリウレタンポリマー、フィラー、安定剤及び可塑剤を80℃で60~90分混合し、50℃に冷却後、所望のシラン接着促進剤、脱水剤及び硬化触媒を加えて、たとえばさらに30分攪拌することが例示される。

【0019】典型的なフィラーの例としてはフュームドシリカ、沈降シリカ及び炭酸カルシウムがある。粒径0.07~4 μ の処理した炭酸カルシウムは好ましいフィラーであり、たとえばSpeciality Minerals社のUltra Pflex, Supper Pflex, Hi Pflex(商標名、以下同じ)、Zeneca Resins社のWinnofil SPM, SPT, Huber社のHubecarb 1QT, Hubecarb 3QT及びHubecarb W, ECC社のKotomiteがある。これらのフィラーは単独で用いても2種以上を組合せて用いてもよい。これらフィラーはシラン末端ポリウレタンポリマー100重量部当り200重量部以下、特に80~150重量部用いることが好ましい。

【0020】伸びを増加させまたフィラーの高充填率を可能にするために当該分野で通常用いられている適宜の可塑剤を用いることができる。可塑剤の例としてはフタレート、ジプロピル及びジエチレングリコールジベンゾエート及びそれらの混合物、エポキシ化大豆油等がある。ジオクチル及びジイソデシルフタレートの好適例としてはExxon Chemical社のJayflex DOP及びJapflex DIDP(商標名)がある。ジベンゾエートとしてはVelsicol Chemical社のBenzoflex 9-88, Benzoflex 50及びBenzoflex 400がある。大豆油としてはUnion Carbide社のFlexol EPOがある。可塑剤は通常シラン末端ポリウレタンポリマー100重量部当り100重量部以下、好ましくは40~80重量部用いられる。

【0021】本発明の組成物は種々のチキソトロップ剤又は拡散化剤を含む。これらの添加剤の例としては種々のひまし油ワックス、フュームドシリカ、処理

クレー及びポリアミドがある。これらの添加剤は通常シラン末端ポリウレタンポリマー100重量部当り1~10重量部、好ましくは1~6重量部用いられる。チキソトロップ剤の例としてはDegussa社のAerosil, Cabot社のCabot-Sil TS720, Rheox社のThixatrol及びThixcin, King Industries社のDislonがある。チキソトロップ剤がシランと反応性がある場合(たとえばシリカ)には、それを補償するに要する量用いることが好ましい。

【0022】UV安定剤及び/又は拡散化剤はシラン末端ポリウレタンポリマー100重量部当り通常0~5重量部、好ましくは0.5~2重量部用いられる。これらの例としてはCiba-Geigy社のTinuvin 770, Tinuvin 327, Tinuvin 213, Tinuvin 622及びIrganox 1010がある。種々の有機官能性シラン接着促進剤も、シーラント等としての本発明組成物の利用において他の表面への接着性を高めるために用いられる。これらはシラン末端ポリウレタンポリマー100重量部当り通常0.5~5重量部、好ましくは0.8~1.5重量部用いられる。これらの例としてはWitco's OrganosiliconesグループのSilquest A-1120シラン、Silquest A-2120シラン、Silquest A-1170シラン、Silquest A-187シランがある。

【0023】好ましい硬化触媒としてはシラン末端ポリウレタンポリマーの製造で前記したものと同じものを用いる。触媒は通常ポリウレタンポリマー100重量部当り0.01~3重量部、好ましくは0.01~1.0重量部用いられる。混合後、組成物を湿気にさらすことによって硬化させる。たとえばシーラントは典型的には、23℃相対湿度50%で3日間、37℃相対湿度95%でさらに4日間硬化する。

【0024】(シラン末端ウレタンプレポリマーの製造)

例1: 末端封鎖剤A(参考): 3-アミノプロピルトリメトキシシランとジメチルマレエートの反応
磁気攪拌機、添加ロート及び温度計を備えた1リットル3ツロフラスコに3-アミノプロピルトリメトキシシラン358.6g(2.0モル)を加えた。攪拌下に、ジメチルマレエート288.6g(2.0モル)を添加ロートから加え、冷水バスを用いて外部冷却した発熱反応の温度を20~25℃に保った。ジメチルマレエートを4.5時間かけて加えた。生成物成分が78.5%を示した時点でサンプルをガスクロマトグラフで分析した。このサンプルのマスマスペクトル及び¹³C核磁気共鳴によりこれがジ-N-メチル-N-(3-トリメトキシシリルプロピル)アスパルテートであることを同定した。室温でさらに数時間攪拌を続けると生成物の変換率が92.

4%に増加した。残りの未反応成分をフラスコ温度182℃、0.05mmHgで蒸留して除いた。ガスクロマトグラフによる純度94.3%の淡黄色生成物619.1gを得た。

【0025】例2：末端封鎖剤B：4-アミノ-3,3-ジメチルブチルトリメトキシシランとジメチルマレエートの反応

磁気攪拌機、添加ロート及び温度計を備えた500mlの3ツロフラスコに4-アミノ-3,3-ジメチルブチルトリメトキシシラン110.7g(0.5モル)を加えた。このフラスコを氷浴で冷却し、攪拌下に添加ロートからジメチルマレエート72.1g(0.5モル)を4時間かけて加え、その間フラスコ内容物の温度を10~20℃に保った。一夜攪拌後、ガスクロマトグラフにより反応率90%で反応をとめた。未反応成分を真空下150℃で除去し、ガスクロマトグラフによる純度95%の軽黄色液体162gを得た。マススペクトル及び¹³Cnmrにより生成物がジメチルN-[4-トリメトキシシリル(2,2-ジメチル)ブチル]アスパルテートであることを同定した。

【0026】例3：末端封鎖剤D：4-アミノ-3,3-ジメチルブチルトリメトキシシランとジブチルマレエートの反応

例2と同様にして、4-アミノ-3,3-ジメチルブチルトリメトキシシラン110.7g(0.5モル)をジブチルマレエート114.3g(0.5モル)と反応させ97%の純度のジブチルN-[4-ジメトキシシリル

-(2,2-ジメチル)ブチル]アスパルテートを得た。

【0027】例4：末端封鎖剤E：3-(3-アミノプロポキシ)プロピルジメトキシメチルシランとジメチルマレエートの反応

例2の方法に従って、3-(3-アミノプロポキシ)プロピルジメトキシメチルシラン110.7g(0.5モル)をジメチルマレエート72.1g(0.5モル)と反応させ、真空蒸留によって少量の未反応出発物質を除去して、純度97%の軽黄色液体であるジメチル-3-N-(3-ジメトキシメチルシリルプロポキシ)プロピルアスパルテートを得た。同定はマススペクトルと¹³Cnmrで行なった。

【0028】例5：末端封鎖剤J：3-(3-アミノプロポキシ)プロピルジメトキシメチルシランとジブチルマレエートの反応

例2の方法に従って、3-(3-アミノプロポキシ)プロピルジメトキシメチルシラン2110.7g(0.5モル)をジブチルマレエート114.2g(0.5モル)と反応させ、真空蒸留によって少量の未反応出発物質を除去して、純度95%以上の黄褐色液体であるジブチル-3-N-(3-ジメトキシメチルシリルプロポキシ)プロピルアスパルテート198.7gを得た。同定はマススペクトルと¹³Cnmrで行なった。

【0029】

【表1】

表 1

シラン末端ポリウレタンポリマーの製造に
用いた末端封鎖剤

末端封鎖剤	オレフィン性カル ボン酸エステル	シラン
A	ジメチルマレエート	アミノプロピルトリメトキシ シラン
B	同上	4-アミノ-3,3-ジメチ ルブチルトリメトキシシラン
C	ジブチルマレエート	同上
D	ジブチルマレエート	同上
E	ジメチルマレエート	3-(3-アミノプロポキシ) プロピルジメトキシメチルシ ラン
F	ジエチルマレエート	同上
G	ジブチルマレエート	同上
H	ジメチルマレエート	同上
I	ジエチルマレエート	同上
J	ジブチルマレエート	同上

【0030】例6：イソシアネートプレポリマーの製造
機械的攪拌機、加熱用マントル、温度計、コンデンサ及

び乾燥窒素入口を備えた1000mlの反応容器に、液
状ジフェニルメタンジイソシアネート60g及び平均分

子量4000 (NCO:OH=1.5) のポリプロピレングリコール (PPG) 669.9を入れた。反応容器を50℃に加熱し、ジブチルスズジラウレート触媒 (Sn 60 ppm) を加えた。反応温度は70℃に上昇した。遊離のNCOの%が滴定で測定した0.7~0.9%になるまで3~4時間この温度で反応させた。遊離のNCOの%の測定はASTM D2572法で行なった。

【0031】例7：シラン末端ポリウレタンポリマーの製造

上記で製造したNCO-末端ポリウレタンプレポリマーを1リットルの反応容器中で例1で製造した末端封鎖剤A55.80gと混合した。この反応混合物を5時間70℃に加熱し、次いで室温に冷却してシラン末端ポリウレタンポリマー(1)を得た。NCO含量は0.0%だった。

【0032】例8~16：例7と同様の方法を用いて同様にして末端封鎖剤ポリウレタンプレポリマーをつくった。但し例8~16では、例7の末端封鎖剤Aの代りにB~Jをそれぞれ用いた。

【0033】(シーラントの製造)

例17：シラン末端封鎖シーラントの製造

例7のシラン末端ポリウレタンプレポリマー(1)100重量部、炭酸カルシウム100重量部、ヒュームドシリカ6重量部、可塑剤40重量部及び少量の光安定剤からなるシーラントをつくった。これらの成分を1クォーターのRoss二重平板ミキサーに入れた。この混合物を真空下2時間80℃に加熱した。次いで35℃に冷却し、接着促進剤1.5重量部、ジブチルスズジラウレート0.063重量部を加えさらに10時間混合した。次いで5mmHg以下の圧力に5分間脱気してシーラントLを得た。同様の方法で比較シーラントを得た。但しシ

ーラントM~Uでは例8~16でつくったシラン末端ポリウレタンポリマーをシーラントLをつくるために使った例7のポリマーの代りにそれぞれ用いた。末端封鎖剤、シラン末端ポリウレタン樹脂及びシーラントの組合せを表IIIに示す。

【0034】

【表2】

表III

末端封鎖剤	シラン末端樹脂	シーラント
A	I	L
B	II	M
C	III	N
D	IV	O
E	V	P
F	VI	Q
G	VII	R
H	VIII	S
I	IX	T
J	X	U

【0035】硬化したシーラントの物性をASTM D412及びD624の方法を用いて伸び、引張強度及び引裂抵抗について測定した。4-アミノ-3,3-ジメチルブチルトリメトキシシランとジメチルマレエートとの及びジブチルマレエートとの付加体、及び比較用として3-アミノプロピルトリメトキシシランとジメチルマレエートとの及びジブチルマレエートとの付加体をつくり下記するようにシーラント組成物を加えた。得られたシーラントを硬化させ、硬化物の引裂抵抗、引張強度、伸び%、耐久性、硬度(シュアA)及びヤング率を測定した。結果を表IIIに示す。

【0036】

【表3】

表III

	4-アミノ-3,3-ジメチルブチルトリメトキシシラン		3-アミノプロピルトリメトキシシラン	
	W/ジメチルマレエート	W/ジブチルマレエート	W/ジメチルマレエート	W/ジブチルマレエート
引裂抵抗(lb/in)	52	44	36	29
引張強度(psi)	190	207	203	166
伸び %	261	291	161	168
耐久性 (引張×伸び)	49590	60158	32759	27838
ショアA硬度	36	31	42	36
ヤング率	88	92	132	117

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

C 0 9 K 3/10

F I

C 0 9 K 3/10

D

(72)発明者 シン ジェイ ランドン
アメリカ合衆国ニューヨーク州 10512
カーメル キングス ウエイ 1402

(72)発明者 ハーバート イー ペティ
アメリカ合衆国コネチカット州 06801
ベゼル ウィンスロプ ロード 7